



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C11D 3/50, 17/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/38945</b> (43) Date de publication internationale: <b>5 août 1999 (05.08.99)</b>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/00132</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: <b>22 janvier 1999 (22.01.99)</b></p> <p>(30) Données relatives à la priorité: <b>98/01157</b> <b>2 février 1998 (02.02.98)</b> FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): <b>RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]</b>; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): <b>GUERIN, Gilles</b> [FR/FR]; 17, avenue Edouard Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). <b>MORVAN, Mikel</b> [FR/FR]; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR). <b>JOUBERT, Daniel</b> [FR/FR]; 26, hameau du Bois du Luddé, F-60500 Vineuil-Saint-Firmin (FR).</p> <p>(74) Mandataire: <b>FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</b></p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: <b>WATER DISPERSIBLE GRANULATES COMPRISING A PERFUME IN A WATER SOLUBLE OR WATER DISPERSIBLE MATRIX AND PREPARATION METHOD</b></p> <p>(54) Titre: <b>GRANULES DISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UN PARFUM DANS UNE MATRICE HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSABLE ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns water dispersible granulates comprising: at least a hydrophobic perfume (P), in the form of droplets, finely divided in and encapsulated by a water soluble or water dispersible solid organic matrix (MO) selected among: polypeptides (PP) of plant or synthetic origin; polyelectrolytes (PE) belonging to the family of weak polyacids; or their mixtures; and at least an emulsifying agent (AE) at the droplet/matrix interface. The invention also concerns a method, in two steps, for preparing said granulates, the first step consisting in preparing an emulsion in water comprising at least a hydrophobic perfume (P), at least an emulsifying agent (AE); and said water soluble or water dispersible organic matrix (MO), the second step consisting in drying said emulsion until a granulate is formed.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Granulés dispersables dans l'eau, comprenant au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi: les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique; les polyelectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles, ou leurs mélanges; et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice. Procédé de préparation en deux étapes, desdits granulés, la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins un parfum hydrophobe (P), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'un granulé.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**GRANULES DISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UN PARFUM  
DANS UNE MATRICE HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSABLE  
ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION**

5        La présente invention a pour objet des granulés dispersables dans l'eau, comprenant au moins un parfum dans une matrice polymère organique hydrosoluble ou hydrodispersable, leur procédé de préparation, leur utilisation comme agent parfumant dans les compositions détergentes ou cosmétiques et les compositions détergentes pour le linge ou cosmétiques comprenant lesdites particules.

10      Le parfumage des compositions détergentes de lavage, notamment de lavage du linge, requiert un certain nombre de contraintes, plus ou moins importantes selon les objectifs technico-économiques et de marketing du formateur.

      Un des premiers problèmes posés est de trouver un mode d'addition et de répartition adéquat du parfum liquide sur la poudre détergente.

15      Généralement le parfum est pulvérisé finement, en continu, sur la poudre formulée, complète, qui transite dans un transporteur quelconque, entre le lieu de fabrication et le lieu de conditionnement. Les transports pneumatiques peuvent être mis à profit pour cette opération, ou bien les systèmes "air lift". Il est nécessaire que la lessive formulée soit suffisamment refroidie, en particulier quand le procédé de fabrication est un procédé par

20      atomisation, et que le système de mélange permette un minimum de perte de la substance parfumée, qui est des composants les plus onéreux de la formulation. Le respect du dosage (% de parfum par rapport à la poudre) est un des éléments difficile à maîtriser et qu'il faut chercher à améliorer aussi bien pour des problèmes de coût que pour des problèmes de constance de qualité.

25      La mise en forme solide-particulaire de la composition peut représenter une première amélioration à ce niveau du procédé de fabrication des lessives.

      Un autre problème du parfumage des lessives est celui de la stabilité du parfum (et de l'ensemble des "notes" qu'il libère) au cours du stockage de la lessive dans son emballage.

30      En effet, les composants des lessives sont eux-mêmes très variés et leurs natures chimiques sont très différentes et peuvent être agressives, voire incompatibles avec la composition parfumée, qui renferme des composants chimiquement fragiles.

      Les lessives modernes contiennent souvent des systèmes de blanchiment basés sur des produits libérant de l'eau oxygénée, puis de l'oxygène actif. C'est là l'élément le plus

35      déstabilisant pour les parfums.

      L'alcalinité des compositions est également un facteur de dégradation du parfum.

Des produits très absorbants comme le silices, les argiles, les zéolithes peuvent absorber sélectivement et plus ou moins fortement le parfum ou l'un de ses composants et de cette matière contribuer à le modifier ou à l'altérer.

De même, l'eau de cristallisation, l'eau libre, les surfactants, les séquestrants, qui sont 5 toujours présents dans les compositions détergentes peuvent interférer négativement avec les compositions parfumées.

Un troisième problème, ou une troisième exigence, rencontré dans le domaine du parfumage des lessives, est le fait que la perception de l'odeur choisie, qui est un des modes de reconnaissance de la lessive par l'acheteur, doit être effective à tous les cycles 10 de vie de la lessive, et même au delà.

En particulier, l'odeur du parfum, ou tout au moins une fraction de cette odeur, doit être perceptible dans le magasin où est présentée la lessive à l'achat, durant la durée de vie du paquet (même ouvert), durant le lavage lui même, à partir de la machine à laver, durant les opérations de séchage, de repassage et de rangement des articles lavés, 15 dans l'armoire de rangement, et enfin au cours du porté ou de l'usage du linge.

Une telle série d'exigence n'est évidemment pas facile à satisfaire, mais parmi les moyens, qu'il faut déployer pour tendre à cette satisfaction, l'enrobage et l'encapsulation, qui améliorent la stabilité au stockage et peuvent permettre dans certaines conditions, un relargage du parfum pendant le lavage, sont un des moyens les plus importants et les 20 plus efficaces.

Plusieurs modes de mise en forme solide des parfums ont été tentés dans le passé ou très récemment par les fabricants de parfums ou les fabricants de lessives pour résoudre tout ou partie de ces problèmes.

L'un des premiers moyens est d'utiliser les propriétés absorbantes de certains 25 supports poreux, tels les silices, les argiles, les zéolithes naturelles ou synthétiques, les amidons, la carboxyméthylcellulose, l'urée, les phosphates minéraux solubles ...

Mais les inconvénients de ces modes de mise en forme sont nombreux, notamment le fait de diviser et d'étaler le parfum sur des très grandes surfaces de contact, d'augmenter ainsi les risques d'oxydation en même temps que la surface d'échange entre le parfum et 30 l'air, et aussi le risque de faire une rétention sélective d'un ou plusieurs composants, avec restitution d'une odeur modifiée.

La simple absorption permet la mise en forme solide, mais est souvent insuffisante pour la protection du parfum pendant les stockages. On doit avoir recours en outre à un enrobage de l'ensemble parfum/support.

35 Un autre mode de mise en forme est l'usage de produits à structure moléculaire particulière permettant de créer une cavité d'accueil pour les parfums, par exemple les produits tels les cyclodextrines. L'inconvénient, outre le coût, est la difficulté à introduire

des compositions complexes basées sur des produits de masse molaire et d'encombrement stériques très différents et dissemblables.

Des matrices organiques composées de PEG ou de paraffines de masse moléculaire suffisante pour être solides à température ordinaire, ont aussi été proposées 5 pour solidifier les compositions parfumées, avec des avantages mais aussi des inconvénients, notamment celui de ne relâcher que partiellement le parfum ou encore le fait de devoir utiliser des phases fondues des produits enrobants.

Egalement des méthodes sophistiquées et difficile à contrôler comme les techniques de micro encapsulation par polycondensation interfaciale ont été avancées pour obtenir 10 des parfums encapsulés, mais leur coût et leur complexité n'a pas facilité leur développement.

Enfin, l'usage de microcapsules préformées, soit minérales soit polymériques, éventuellement mécaniquement friables a aussi été envisagé, sans grande réussite commerciale, probablement pour des raisons économiques.

15 La Demanderesse a trouvé une mise en forme solide dispersable dans l'eau, des parfums liquides, par encapsulation par une matrice protectrice qui se localise à l'extérieur des gouttelettes de parfum finement divisé ; de cette manière, ladite matrice enrobe le parfum, le protège en même temps qu'elle permet le passage à l'état solide. Un premier objet de l'invention consiste en des granulés dispersables dans l'eau, 20 comprenant

- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi

- \* les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
  - \* les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
  - \* ou leurs mélanges.
- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice.

Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdits granulés dispersables dans l'eau, 30 comprennent

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum (P),
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
- de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE),

35 lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

Lesdites gouttelettes peuvent présenter une granulométrie moyenne de l'ordre de 0,1 à 10µm, de préférence de l'ordre de 0,2 à 5 µm.

On entend par "parfum", soit une essence parfumée, soit plus généralement une composition complexe obtenue à l'aide de nombreux produits odorants en mélange et de produits excipients qui en assurent l'homogénéité.

Lesdits parfums selon l'invention sont des composés isotropes et hydrophobes. Leur 5 solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépasse pas 10% en poids.

Le mélange de produits odorants peut comprendre un grand nombre de constituants, choisis de façon à obtenir les notes parfumées désirées pour l'utilisation, le public et le marché visés. On trouve généralement des produits naturels (par exemple essences végétales ou animales obtenues par extraction à la vapeur ou par extraction 10 alcoolique, qui sont eux-mêmes déjà des mélanges) ou des produits synthétiques qui peuvent être des cétones aliphatiques ou aromatiques, des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, des produits de condensation des aldéhydes et des amines, des lactones aromatiques ou aliphatiques, des éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, des alcools aliphatiques de masse moléculaire variées, des hydrocarbures saturés ou

15 insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou non.

Les compositions de parfums les plus sophistiquées peuvent renfermer jusqu'à une centaine d'ingrédients.

A titre d'exemple de composé odorant, on peut citer : l'aldéhyde hexyl cinnamique, le 2-méthyl-3(para-tert-butylphényl)-propionaldéhyde 20 le 7-acétyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetraméthyl naphtalène

le benzyl salicylate ; la 7-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl tetraline

le para-tert-butyl cyclohexyl acétate

le méthyl dihydro jasmonate ; le beta-naphtol méthyl ether

la méthyl beta-naphtyl cétone ; le 2-méthyl-2-(para-iso-propylphényl)-propionaldéhyde

25 le 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta-gamma-2-benzopyrane

le dodecahydro-3a,6,6,9a-tetraméthylnaphto[2,1b]bifurane ; l'anisaldéhyde

la coumarine ; le cédrol ; la vanilline ; le cyclopentadecanolide

le tricyclodécényl acétate ; le tricyclodécénylpropionate ; le phénylethylalcool

le terpinéol ; le linalool ; le linalyl acétate ; le géraniol ; le nérol

30 le 2-(1,1-diméthyléthyl)cyclohexanol acétate ; le benzyl acétate ; les terpenes (orange)

l'eugénol ; le diéthylphthalate

les huiles essentielles, résines ou résinoïdes (huile d'orange, citron, patchouli, beaume du Pérou, Olibanum résinoïde, styrax, coriandre, lavandin, lavande ...)

D'autres exemples de composés odorants sont décrits dans H 1468 (United States 35 Statutory Invention Registration).

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables pouvant constituer la matrice, on peut mentionner les homopolymères et copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et

glutamique ou des précurseurs desdits aminodiacides, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou 5 glutamique et d'acides autres. Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut citer la glycine, lalanine, la leucine, l'isoleucine, la phénol alanine, la méthionine, lhistidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine ...

10 Parmi les polypeptides (PP) d'origine végétale, on peut mentionner les protéines d'origine végétale hydrosolubles ou hydrodispersables. Elles sont de préférence hydrolysées ; leur degré d'hydrolyse est préférentiellement inférieur ou égal à 40%, par exemple de 5 à moins de 40%.

15 Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de lorge, du seigle, du maïs, du riz, de lavoine, et du millet ; les protéines 20 provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

20 La protéine d'origine végétale provient plus particulièrement du soja ou du blé.

Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale



formule dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, et R<sup>3</sup> sont identiques ou différents et représentent 25 . un atome d'hydrogène,  
. un radical hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone, méthyle de préférence  
. une fonction -COOH  
. un radical -R-COOH, où R représente un reste hydrocarboné contenant de 1 à 4 30 atomes de carbone, de préférence un reste alkylène contenant 1 ou 2 atomes de carbone, méthylène tout particulièrement.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères 35 et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le méthacrylamide. On peut

également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3 ème édition - Wiley interscience publication - 1982.

5 Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

Les agents émulsifiants (AE) pouvant être présents, sont des émulsifiants non-ioniques, ioniques ou amphotères.

10 Lorsque ladite matrice (MO) est en un polypeptide (PP), ledit agent émulsifiant (AE) est choisi parmi les émulsifiants ioniques ou amphotères. Lorsque ladite matrice (MO) est en un polyélectrolyte (PE), ledit agent émulsifiant (AE) est choisi parmi les émulsifiants non-ioniques ou amphotères.

15 Parmi les émulsifiants non-ioniques, on peut citer notamment les dérivés polyoxyalkylénés comme

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

20 - les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées

- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

25 Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

30 Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

35 Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco et sont de préférence éthoxylés.

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les 5 produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

De même, le terme acide gras éthoxylé inclue aussi bien les produits obtenus pas éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

10 Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylé sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut 15 citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

A titre d'exemples de tensio-actifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

30 Parmi les émulsifiants anioniques, on peut citer les sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkylséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

35 Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium  $NR_4^+$  avec R, identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Parmi les émulsifiants cationiques, on peut citer les halogénures d'alkyldiméthylbenzylammonium, les halogénures d'alkyldiméthyléthylammonium ...

Parmi les émulsifiants amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkylidiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaines, les alkylamido-  
5 propylidiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkylamphodipropionates, les alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphonic XL® commercialisé par Rhône-  
10 Poulenc, Ampholac 7T/X® et Ampholac 7C/X® commercialisés par Berol Nobel, les protéines ou hydrolysats de protéines.

Selon une variante de réalisation, jusqu'à 50% du poids de la matrice (MO) peut être constituée en un ose, oside ou polyholoside hydrosoluble ou hydrodispersable (O).

Parmi les oses on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le  
15 galactose, le ribose, et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides  
20 (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose et la tréhalose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gaultier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement, 25 ces polyholosides ont une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à  
30 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500g/l.

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé de préparation en deux étapes, de granulés dispersables dans l'eau, comprenant  
- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),  
35 choisie parmi

\* les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables

\* les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles  
\* ou leurs mélanges.

- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice,  
la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins un  
5 parfum hydrophobe (P), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique  
hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),  
la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'un granulé.

Le terme "hydrophobe" est synonyme de solubilité dans l'eau à pH 7 ne dépassant  
pas 10% en poids.

10 Les quantités relatives de parfum (P), d'agent émulsifiant (AE) et de matrice  
organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) mises en oeuvre sont telles que ladite  
émulsion, exprimée en sec, comprenne  
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum hydrophobe (P),  
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique  
15 hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),

de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE);  
lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

La quantité de matière sèche de l'émulsion est généralement comprise entre 10 et  
70 % en poids et préférentiellement entre 20 et 60 % en poids.

20 On peut mettre en oeuvre toutes les méthodes de préparation d'émulsions connues  
de l'homme du métier et qui sont décrites dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS  
TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL DEKKER INC.,  
1983.

Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe convient à la préparation  
25 des granulés selon l'invention. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à  
préparer un mélange contenant l'eau, le ou les émulsifiants, la matrice (MO) hydrosoluble  
ou hydrodispersable, puis à introduire le parfum sous forme liquide, sous agitation.

On peut aussi préparer l'émulsion en mettant en oeuvre des broyeurs colloïdaux  
tels que MENTON GAULIN et MICROFLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

30 La granulométrie moyenne de l'émulsion est en général comprise entre 0,1 et 10  
micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température  
ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.

35 La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher  
l'émulsion ainsi formulée pour obtenir des granulés.

La méthode mise en oeuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir des  
granulés peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Conviennent par exemple la lyophilisation, qui correspond à une étape de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou bien encore le séchage par atomisation.

Ces modes de séchage, et plus particulièrement celui par atomisation, sont 5 particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés. Les protéines d'origine végétale hydrosolubles ou hydrodispersables sont particulièrement bien adaptées au séchage par atomisation, car elles particulièrement stables.

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout 10 appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

Les conditions de mise en oeuvre sont fonction de la nature de la matrice, de la thermosensibilité du parfum et de l'atomiseur utilisé ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble du produit au cours du séchage ne dépasse pas 15 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

D'une façon inattendue, le séchage par atomisation dans un courant de gaz chaud se fait sans altération du parfum. Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimouillants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette seconde étape de séchage. On 20 recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le kaolin, la silice, la bentonite ...

Les particules composites obtenues sont redispersables dans l'eau.

La libération du parfum, lors de la remise en dispersion peut être contrôlée par le choix de la matrice organique (MO), en choisissant une matrice à solubilité progressive 25 ou lente.

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation desdits granulés dispersables comme agent parfumant dans les compositions cosmétiques et notamment dans les compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager).

Selon l'invention, lesdits granulés peuvent être utilisés à raison d'environ 0,01 à 0,5% de 30 préférence de 0,05 à 0,2% en poids par rapport à la composition détergente.

Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques et notamment en des compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), comprenant lesdits granulés dispersables à base de parfum.

Selon l'invention, les compositions détergentes peuvent contenir environ 0,01 à 35 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% de leur poids de granulés dispersables à base parfum.

Les compositions détergentes selon l'invention, comprennent au moins un agent tensioactif, en quantité généralement de l'ordre de 5 à 60% en poids, de préférence de 8 à 50% en poids.

Parmi ceux-ci, on peut citer les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques

5      habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du linge. Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention, peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme des adjoints de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjoint de détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, de préférence de 8 à 40% en poids, des agents anti-10 salissures, des agents antiredéposition, des agents de blanchiment, des agents de fluorescence, des agents suppresseurs de mousse, des agents adoucissants, des enzymes et autres additifs.

15      Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

**Exemple 1 :** - Réalisation d'une émulsion de parfum dans une solution aqueuse de protéine de soja -

On prépare un mélange de composition suivante

FP940 (hydrolysat de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International )	0,6 partie en poids (en sec)
parfum	29,6 parties en poids
Eau permutée	69,8 parties en poids

par addition de parfum à une solution aqueuse à 5% en poids de FP940.

25      Le taux de matière sèche est de 30,2%.

Le mélange est d'abord pré-émulsionné à l'aide d'un de l'appareil Ultra Turrax T25 durant 1 minute à 9500 t/mn.

L'émulsion proprement dite est réalisée au moyen d'un microfluidiseur (M110T de Microfluidics) dans les conditions suivantes : Pression : 600 bars - 3 passages dans le

30      microfluidiseur - Bain d'eau froide en sortie du microfluidiseur.

L'émulsion obtenue présente une granulométrie resserrée avec un diamètre médian (d50) de 1,3 µm.

- Incorporation de la matrice de protéine de soja -

On incorpore à l'émulsion préparée la même protéine végétale (FP940 de Protein Technologies International) comme matrice polypeptidique.

La composition de l'émulsion formulée est la suivante :

FP940 (hydrolysat de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International ) (émulsifiant)	0,47 partie en poids (en sec)
parfum	22,95 parties en poids
FP940 (hydrolysat de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International ) (matrice)	22,48 parties en poids (en sec)
Eau perméée	54,10 parties en poids

5

Cette émulsion formulée présente 45,9 % de matière sèche et un diamètre médian (d50) de 1,3 µm.

La composition de cette émulsion correspond à un rapport pondéral en sec A/B de 51/49, rapport dans lequel A et B ont la signification suivante :

10 A = (parfum+protéine FP940 émulsifiant) / % total matière sèche X 100

B = protéine FP940 matrice/ % total matière sèche X100

- Séchage de l'émulsion formulée :

Cette émulsion est ensuite séchée par lyophilisation. Les granulés issus de ce traitement ont la composition suivante :

15

FP940 (hydrolysat de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International ) (émulsifiant)	1 partie en poids
parfum	50 parties en poids
FP940 (hydrolysat de protéine de soja de degré d'hydrolyse inférieur à 5%, de Protein Technologies International ) (matrice)	49 parties en poids

La redispersion des granulés dans l'eau donne à nouveau une émulsion de parfum de distribution granulométrique assez homogène et de diamètre médian (d50) de 2,5 µm.

20

**Exemple 2 :**

- Réalisation d'une émulsion de parfum dans un alcool gras éthoxylé

On prépare un mélange de composition suivante :

20,0 % Parfum

1,2 % Synperonic A11 (alcool gras éthoxylé C13-C15 contenant en moyenne 11OE)

78,8 % Eau permutée

présentant un extrait sec de 21,2%.

5 Le mélange est d'abord pré-émulsionné à l'ultra turrax T25 durant 1 minute à 9500 t/mn. L'émulsion proprement dite est réalisée au moyen d'un microfluidiseur (M110T de Microfluidics) dans les conditions suivantes : Pression : 500 bars - 3 passages dans le microfluidiseur - Bain d'eau froide en sortie du microfluidiseur.

10 L'émulsion obtenue présente une granulométrie polydisperse avec un diamètre médian (d50) de 0,7 mm.

- Incorporation de la matrice d'acide polyacrylique :

La matrice incorporée à l'émulsion est un acide polyacrylique de masse molaire 2000 g/mol de Bevaloid.

La composition de l'émulsion formulée est la suivante :

15 18,6 % Parfum

1,1 % Synperonic A11 (émulsifiant)

4,9 % Acide polyacrylique Mw=2000 g/mol (matrice)

75,4 % Eau permutée

Son extrait sec est de 24,6 %.

20 La composition de l'émulsion ainsi formulée correspond à un rapport pondéral en sec A/B de 80/20 avec :

A= Parfum + Synperonic A11 / % total matière sèche X 100

B= Acide polyacrylique / % total matière sèche X 100

- Séchage de l'émulsion formulée :

25 Cette formulation est ensuite séchée par lyophilisation. Les granulés issus de ce traitement ont la composition suivante :

75,6 % Parfum

4,5 % Synperonic A11 (émulsifiant ou dispersant)

19,9 % Acide polyacrylique (matrice)

30 La redispersion des granulés dans l'eau donne à nouveau une émulsion de parfum de distribution granulométrique polydisperse avec un diamètre médian (d50) de 1,5 mm.

Suivant les conditions de stockage, il peut être nécessaire d'ajouter une silice dans les proportions suivantes :

66,70 % Parfum

35 4,00 % Synperonic A11 (émulsifiant ou dispersant)

17,55 % Acide polyacrylique (matrice)

11,75 % Silice Tixosil T38A (Rhône - Poulenc)

## REVENDICATIONS

## 1) Granulés dispersables dans l'eau, comprenant

- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et 5 encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), choisie parmi
  - \* les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
  - \* les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
  - 10 \* ou leurs mélanges.
- et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice.

## 2) Granulés selon la revendication 1), caractérisés en ce qu'ils comprennent

- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum (P),
- 15 - de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),
  - de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE); lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.
- 20 3) Granulés selon la revendication 1) ou 2), caractérisés en ce que les gouttelettes présentent une granulométrie moyenne de l'ordre de 0,1 à 10 µm, de préférence de l'ordre de 0,2 à 5 µm.

- 4) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisés en ce que le parfum (P) comprend des produits odorants naturels ou synthétiques à base de cétones aliphatiques ou aromatiques, aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, produits de condensation des aldéhydes et des amines, lactones aromatiques ou aliphatiques, éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, alcools aliphatiques, hydrocarbures saturés ou insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou 30 non.

- 5) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisés en ce que les polypeptides (PP) sont choisis parmi
  - les homopolymères ou copolymères de synthèse dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, préférentiellement de l'acide aspartique et/ou glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse
  - les protéines d'origine végétale, notamment du soja ou du blé, de préférence hydrolysées avec un degré d'hydrolyse inférieur ou égal à 40%.

6) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisés en ce que les polyélectrolytes (PE) sont choisis parmi les polyacides faibles de masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole, de préférence comprise entre 1000 et 5 5000 g/mole.

7) Granulés selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisés en ce que l'agent émulsifiant (AE) est non-ionique, anionique, cationique ou amphotère.

10 8) Granulés selon la revendication 7), caractérisés en ce que l'agent émulsifiant (AE) est non-ionique et choisi parmi les agents tensioactifs polyoxyalkylénés.

9) Granulés selon la revendication 7), caractérisées en ce que l'agent émulsifiant (AE) est amphotère et choisi parmi les protéines et hydrolysats de protéines.

15 10) Procédé de préparation en deux étapes, de granulés dispersables dans l'eau, comprenant

- au moins un parfum hydrophobe (P), sous forme de gouttelettes, finement divisé dans et encapsulé par une matrice organique solide hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), 20 choisi parmi

\* les polypeptides (PP) d'origine végétale ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables

\* les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles  
\* ou leurs mélanges.

25 - et au moins un agent émulsifiant (AE) à l'interface gouttelette/matrice, la première étape consistant à préparer une émulsion dans l'eau comprenant au moins un parfum hydrophobe (P), au moins un agent émulsifiant (AE) et ladite matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),  
la deuxième étape consistant à sécher ladite émulsion jusqu'à formation d'un granulé.

30 11) Procédé selon la revendication 10), caractérisé en ce que les quantités relatives de parfum (P), d'agent émulsifiant (AE) et de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) mises en oeuvre sont telles que ladite émulsion, exprimée en sec, comprenne

35 - de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de parfum hydrophobe (P),  
- de 5 à 90 %, de préférence de 25 à 70 % de leur poids, de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO),  
- de 0,02 à 20 %, de préférence de 0,1 à 10 % de leur poids, d'agent émulsifiant (AE),

lesdits pourcentages étant exprimés en poids de matière sèche.

12) Procédé selon la revendication 10) ou 11), caractérisé en ce que la quantité de matière sèche de l'émulsion est comprise entre 10 et 70 % en poids et préférentiellement 5 entre 20 et 60% en poids.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 12), caractérisé en ce que la granulométrie moyenne de l'émulsion est comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

10 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 13), caractérisé en ce que le parfum (P), l'agent émulsifiant (AE) et la matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) sont choisis parmi ceux mentionnés aux revendications 4), 5), 6), 7), 8) ou 9).

15 15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 14), caractérisé en ce que le séchage de la dispersion est réalisé par lyophilisation ou par atomisation.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 10) à 15), caractérisé en ce que des agents antimouillants sont introduits pendant l'étape de séchage.

20 25 17) Utilisation dans les compositions cosmétiques ou les compositions détergentes pour le lavage du linge, des granulés faisant l'objet des revendications 1) à 9) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 10) à 16) comme agent parfumant.

30 18) Compositions cosmétiques comprenant lesdits granulés faisant l'objet des revendications 1) à 9) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 10) à 16).

19) Compositions détergentes pour le lavage du linge comprenant lesdits granulés faisant l'objet des revendications 1) à 9) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet des revendications 10) à 16).

35 20) Utilisation selon la revendication 17) ou compositions détergentes selon la revendication 19), caractérisées en ce que les granulés sont mis en oeuvre à raison d'environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% par rapport auxdites compositions détergentes.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/00132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D3/50 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 385 534 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 September 1990 see page 3, line 56 - page 6, line 49	1,10,17, 19
A	EP 0 397 246 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14 November 1990 see examples	1,10,17, 19
A	WO 94 19448 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 September 1994 see page 7, paragraph 3 - page 9, paragraph 5	1,10,17, 19
A	US 3 681 248 A (F. E. GOULD; T. H. SHEPHERD) 1 August 1972 see examples 2-7	1
	---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 April 1999

23/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00132

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 8907 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-051379'7! XP002099402 "Aromatic granule" & JP 64 001799 A (KAO CORP.) , 6 January 1989 see abstract ---	1,17,19
A	WO 98 02518 A (RHONE-POULENCE CHIMIE) 22 January 1998 see claims ---	1,17,19
A	EP 0 376 385 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 4 July 1990 see page 3, line 18 - page 4, line 19 -----	1,17,19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 385534	A 05-09-1990	US 4946624 A	07-08-1990		
		AT 104378 T	15-04-1994		
		AU 640631 B	02-09-1993		
		AU 5016490 A	30-08-1990		
		CA 2009046 A,C	27-08-1990		
		DE 69008005 D	19-05-1994		
		DE 69008005 T	18-08-1994		
		DK 385534 T	08-08-1994		
		EG 18844 A	29-09-1994		
		ES 2063241 T	01-01-1995		
		IE 63881 B	14-06-1995		
		JP 2277889 A	14-11-1990		
		PT 93225 A,B	31-08-1990		
		US 5126061 A	30-06-1992		
EP 397246	A 14-11-1990	AT 120483 T	15-04-1995		
		AU 5491690 A	15-11-1990		
		CA 2015737 A,C	11-11-1990		
		CN 1047335 A,B	28-11-1990		
		CN 1104693 A	05-07-1995		
		DE 69018119 D	04-05-1995		
		DE 69018119 T	28-09-1995		
		DK 397246 T	05-02-1996		
		ES 2072967 T	01-08-1995		
		GR 3015569 T	30-06-1995		
		IE 66911 B	07-02-1996		
		JP 3041197 A	21-02-1991		
		KR 9711344 B	09-07-1997		
		MX 171352 B	20-10-1993		
		PT 94005 A,B	08-02-1991		
		US 5137646 A	11-08-1992		
		US 5188753 A	23-02-1993		
WO 9419448	A 01-09-1994	AU 6272694 A	14-09-1994		
		CA 2156830 A	01-09-1994		
		EP 0686190 A	13-12-1995		
US 3681248	A 01-08-1972	US 3772215 A	13-11-1973		
		US 3576760 A	27-04-1971		
		US 3660071 A	02-05-1972		
WO 9802518	A 22-01-1998	FR 2750997 A	16-01-1998		
		AU 3625397 A	09-02-1998		
EP 376385	A 04-07-1990	AU 4732389 A	05-07-1990		
		CA 2004270 A	29-06-1990		
		CN 1044295 A	01-08-1990		
		DK 672689 A	30-06-1990		
		JP 2258900 A	19-10-1990		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 99/00132

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C11D3/50 C11D17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 385 534 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 septembre 1990 voir page 3, ligne 56 - page 6, ligne 49	1, 10, 17, 19
A	EP 0 397 246 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14 novembre 1990 voir exemples	1, 10, 17, 19
A	WO 94 19448 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 septembre 1994 voir page 7, alinéa 3 - page 9, alinéa 5	1, 10, 17, 19
A	US 3 681 248 A (F. E. GOULD; T. H. SHEPHERD) 1 août 1972 voir exemples 2-7	1
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ketterer, M

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale No

PCT/FR 99/00132

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 8907 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-051379 '7! XP002099402 "Aromatic granule" & JP 64 001799 A (KAO CORP.) , 6 janvier 1989 voir abrégé ---	1, 17, 19
A	WO 98 02518 A (RHONE-POULENCE CHIMIE) 22 janvier 1998 voir revendications ---	1, 17, 19
A	EP 0 376 385 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 4 juillet 1990 voir page 3, ligne 18 - page 4, ligne 19 -----	1, 17, 19

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/00132

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 385534 A	05-09-1990	US 4946624 A			07-08-1990
		AT 104378 T			15-04-1994
		AU 640631 B			02-09-1993
		AU 5016490 A			30-08-1990
		CA 2009046 A,C			27-08-1990
		DE 69008005 D			19-05-1994
		DE 69008005 T			18-08-1994
		DK 385534 T			08-08-1994
		EG 18844 A			29-09-1994
		ES 2063241 T			01-01-1995
		IE 63881 B			14-06-1995
		JP 2277889 A			14-11-1990
		PT 93225 A,B			31-08-1990
		US 5126061 A			30-06-1992
EP 397246 A	14-11-1990	AT 120483 T			15-04-1995
		AU 5491690 A			15-11-1990
		CA 2015737 A,C			11-11-1990
		CN 1047335 A,B			28-11-1990
		CN 1104693 A			05-07-1995
		DE 69018119 D			04-05-1995
		DE 69018119 T			28-09-1995
		DK 397246 T			05-02-1996
		ES 2072967 T			01-08-1995
		GR 3015569 T			30-06-1995
		IE 66911 B			07-02-1996
		JP 3041197 A			21-02-1991
		KR 9711344 B			09-07-1997
		MX 171352 B			20-10-1993
		PT 94005 A,B			08-02-1991
		US 5137646 A			11-08-1992
		US 5188753 A			23-02-1993
WO 9419448 A	01-09-1994	AU 6272694 A			14-09-1994
		CA 2156830 A			01-09-1994
		EP 0686190 A			13-12-1995
US 3681248 A	01-08-1972	US 3772215 A			13-11-1973
		US 3576760 A			27-04-1971
		US 3660071 A			02-05-1972
WO 9802518 A	22-01-1998	FR 2750997 A			16-01-1998
		AU 3625397 A			09-02-1998
EP 376385 A	04-07-1990	AU 4732389 A			05-07-1990
		CA 2004270 A			29-06-1990
		CN 1044295 A			01-08-1990
		DK 672689 A			30-06-1990
		JP 2258900 A			19-10-1990